

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

013141067

WPI Acc No: 2000-312939/ 200027

XRAM Acc No: C00-094329

Manufacture of carbon nano tube, involves contacting carbon vapor with non-magnetic transition metal chosen from ruthenium, rhodium, palladium or platinum

Patent Assignee: SHOWA DENKO KK (SHOW)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|---------------|------|----------|-------------|------|---------|----------|
| JP 2000095509 | A | 20000404 | JP 99205447 | A | 1999071 | 200027 B |

Priority Applications (No Type Date): JP 98221016 A 19980721

Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan | Pg | Main IPC | Filing Notes |
|---------------|------|-----|----|-------------|--------------|
| JP 2000095509 | A | | 9 | C01B-031/02 | |

Abstract (Basic): JP 2000095509 A

NOVELTY - Carbon vapor is contacted with non-magnetic transition metal comprising two elements chosen from ruthenium, rhodium, palladium or platinum. Carbon nano tube is then grown.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for catalyst used for manufacture of carbon nano tube which contains non-magnetic transition metal.

USE - For manufacturing carbon nano tubes used in industries.

ADVANTAGE - The yield is improved. The pressure in the reactor is controlled. The magnetic characteristics of the carbon nano tube are maintained. Winding of nano tube in the shape of a coil is prevented.

Dwg.0/6

Title Terms: MANUFACTURE; CARBON; NANO; TUBE; CONTACT; CARBON; NON; MAGNETIC; TRANSITION; METAL; CHOICE; RUTHENIUM; RHODIUM; PALLADIUM; PLATINUM

Derwent Class: E36; F01; L02

International Patent Class (Main): C01B-031/02

International Patent Class (Additional): B01J-023/40; B01J-023/44; B01J-023/46; D01F-009/127

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): E31-N03; F01-D09A; L02-A02B; L02-H04

(19) 日本国 特許 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-95509

(P2000-95509A)

(43) 公開日 平成12年4月4日 (2000.4.4)

| (51) Int.Cl. | 識別記号 | FI | キーワード (参考) |
|---------------|-------|---------------|------------|
| C 0 1 B 31/02 | 1 0 1 | C 0 1 B 31/02 | 1 0 1 F |
| B 0 1 J 23/40 | | B 0 1 J 23/40 | M |
| 23/44 | | 23/44 | M |
| 23/46 | 3 0 1 | 23/46 | 3 0 1 M |
| | 3 1 1 | | 3 1 1 M |

審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全9頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-205447

(22) 出願日 平成11年7月19日 (1999.7.19)

(31) 優先権主張番号 特願平10-221016

(32) 優先日 平成10年7月21日 (1998.7.21)

(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 齋藤 弥八

三重県津市上浜町1515 三重大学 工学部

電気電子工学科内

(74) 代理人 100064908

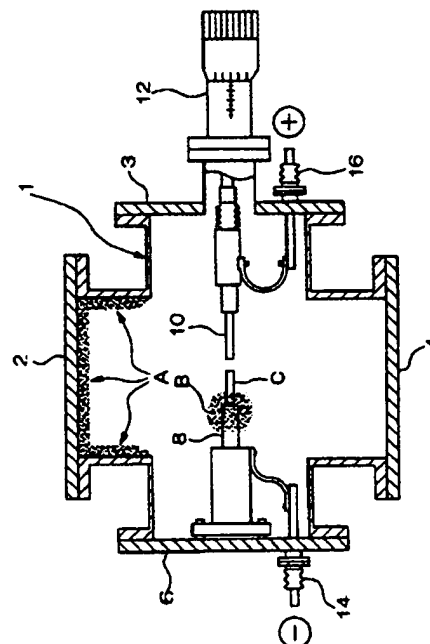
弁理士 志賀 正武 (外8名)

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブの製造方法および製造用触媒

(57) 【要約】

【課題】 直線状の単層カーボンナノチューブを効率よく製造する。

【解決手段】 本発明の方法では、炭素蒸気と、ルテニウム、ロジウム、パラジウムおよび白金のうち少なくとも2種を含む非磁性遷移金属とを接触させて、カーボンナノチューブを気相成長させる。例えば、炭素及び前記非磁性遷移金属を含有する棒状の陽極10の先端と、棒状の陰極8の先端とを対向させ、これらの間でアーク放電を行うことにより、炭素蒸気と非磁性遷移金属元素の微粒子を発生させ、陰極8の基端部にカーボンナノチューブを析出させる。アーク放電は、不活性ガスあるいは、水素ガスを含んだ不活性ガスが50～1500 Torrの圧力で満たされた反応容器1内で行う。



レーションによる気相法が報告されている。

【0008】しかし、これらの製造方法では、コイル状（螺旋状）に巻かれた単層カーボンナノチューブ（カーボンマイクロコイルという）が生じ、直線状の単層カーボンナノチューブは得られず、製品用途が特殊な分野に限られてしまうという欠点があった。また、単層カーボンナノチューブは、その直径の分布が小さい程、良好な特性が得られると考えられているが、従来の方法では、生成する単層カーボンナノチューブの直径分布が広く、その機能が安定しない欠点も有していた。

【0009】本発明は、前記事情に鑑みてなされたもので、まっすぐな単層カーボンナノチューブを効率よく製造することを課題としている。また、本発明は、直径が小さくてその分布が狭い単層カーボンナノチューブを得ることも課題としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を達成するため、本発明の製造方法は、炭素蒸気と、ルテニウム、ロジウム、パラジウムおよび白金のうち少なくとも2種を含む非磁性遷移金属とを接触させて、カーボンナノチューブを気相成長させる工程を具備することを特徴としている。また、本発明のカーボンナノチューブ製造用触媒は、ルテニウム、ロジウム、パラジウムおよび白金のうち少なくとも2種を含む非磁性遷移金属の微粉末を含むことを特徴としている。

【0011】炭素及び前記非磁性遷移金属を含有する電極を用いてアーク放電を行うことにより、炭素蒸気と非磁性遷移金属元素の微粒子を発生させてもよい。アーク放電は、不活性ガスあるいは水素ガスを含んだ不活性ガスが50～1500 Torrの圧力で満たされた反応容器内で行ってもよい。

【0012】炭素及び非磁性遷移金属を含有する棒状の陽極の先端と、棒状の陰極の先端とを対向させ、これらの間でアーク放電を行うことにより、炭素蒸気と非磁性遷移金属元素の微粒子を発生させ、前記陰極の先端を除く基端部にカーボンナノチューブを析出させてもよい。

【0013】非磁性遷移金属として、ルテニウムとロジウムの二元混合物、ルテニウムとパラジウムの二元混合物、ルテニウムと白金の二元混合物、ロジウムとパラジウムの二元混合物、ロジウムと白金の二元混合物、およびパラジウムと白金の二元混合物のうちいずれかを使用してもよい。

【0014】アーク放電の際に使用するカーボンナノチューブ製造用電極は、炭素と、ルテニウム、ロジウム、パラジウムおよび白金のうち少なくとも2種を含む非磁性遷移金属を含むものであり、前述した二元混合物を使用してもよい。非磁性遷移金属と炭素との重量比は2：1～10：1であってもよい。

【0015】本発明の方法により得られるカーボンナノチューブ含有物は、前記非磁性遷移金属の微粒子と、こ

の微粒子の表面から延びる多数の直線状の単層カーボンナノチューブとを含むものである。非磁性遷移金属の微粒子の平均粒径は10～20 nmであり、この微粒子の表面から平均直径1～1.28 nmの単層カーボンナノチューブが延びていてもよい。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明のカーボンナノチューブ製造方法の実施態様を詳細に説明する。本発明のカーボンナノチューブ製造用電極（陽極）は、炭素及び非磁性遷移金属を含有するものであり、例えば、触媒となる非磁性遷移金属をグラファイト棒に埋め込んで作製することができる。具体的には、例えばグラファイト棒の表面に適当な大きさの孔を設け、ここに粉末状などの非磁性遷移金属を埋め込む。非磁性遷移金属の平均粒径などは特に限定されない。

【0017】粉末状などの非磁性遷移金属を直接グラファイト棒の中心に埋め込む代わりに、グラファイト粉末（炭素粉末）と粉末状の非磁性遷移金属とを混合した混合物を用いて、電極を成形することも可能である。この場合、グラファイト棒に埋め込む手間が不要となり、製造効率を高めることができる。グラファイト粉末に対する非磁性遷移金属の混合割合は特に限定することはないが、非磁性遷移金属元素：グラファイト粉末の重量比を2：1～10：1とすると好ましい。

【0018】非磁性遷移金属としては、ルテニウム（Ru）、ロジウム（Rh）、パラジウム（Pd）、および白金（Pt）から選択される2種以上を含むものが用いられる。

【0019】非磁性遷移金属として、ルテニウムとロジウムの二元混合物、ルテニウムとパラジウムの二元混合物、ルテニウムと白金の二元混合物、ロジウムとパラジウムの二元混合物、ロジウムと白金の二元混合物、およびパラジウムと白金の二元混合物のうちから選ばれた1種を用いるとより好ましく、その場合には、単層カーボンナノチューブの収率を向上することができる。二元混合物の混合比率は適宜調整されるが、少なくとも一方が1重量%以上、好ましくは10重量%以上含まれるようにすると、二元混合物を用いた効果が十分に発揮される。

【0020】一方、陰極となる炭素電極としては、好ましくは高純度のグラファイト棒を用いる。ついで、これらの陽極と陰極を、反応容器内に設置する。

【0021】この反応容器内は、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガスで置換し、圧力を50～1500 Torrに調整することが好ましい。不活性ガスに水素ガスを混合してもよい。水素ガスを用いる場合、その割合は、不活性ガスに対して10～50容量%程度とされる。水素ガスを用いることによって成長速度が増加するという効果が得られる。

【0022】次に、陽極と陰極との間に、好ましくは直

のである。また、反応容器内の圧力を制御することによって単層カーボンナノチューブの直径や分布を調節することができる。

【0036】さらに、非磁性遷移金属元素は磁性を持たないので、単層カーボンナノチューブの磁性特性が失われることがなく、製品特性に影響しない。このため、カーボンナノチューブ含有物、または、カーボンナノチューブ単体として、様々な用途に用いることができる。

【0037】

【実施例】以下、本発明の実施例を詳しく説明する。

【実施例1】直径6mm、長さ50mmのグラファイト棒に、先端から中心軸に沿って直径3.2mm、深さ30mmの孔を設け、この孔に非磁性遷移金属元素とグラファイト粉末との混合粉末を詰め込み、カーボンナノチューブ製造用電極（陽極）を作製した。非磁性遷移金属はロジウムと白金の二元混合物であり、混合粉末中のロジウム（Rh）：白金（Pt）：グラファイト（C）の重量比率は、5：5：2とした。また、非磁性遷移金属の重量は陽極全体に対して50重量%とした。

【0038】一方、99.998%純度のグラファイトからなる、直径13mm、長さ30mmの陰極を作製した。

【0039】これらの電極を、図6に示すような装置にセットした。符号1は反応容器（真空チャンバー）であり、上部フランジ2、下部フランジ4、前部フランジ3、後部フランジ6が取り付けられている。反応容器1の内部には、陰極8およびカーボンナノチューブ製造用電極（陽極）10が対向配置され、陽極10は進退機構12により陰極8（陰極堆積物Cが成長したときはその先端）からの離間量が一定に保たれるようになっている。陰極8は陰極端子14に接続され、陽極10は陽極端子16に接続され、これら端子14、16は図示しない直流電源に接続されている。

【0040】反応容器1内を純度99.9%のヘリウムガスで置換し、直流アーク放電を行った。反応容器1中の圧力と電流は、600Torrと70A、50Torrと100Aの2条件とした。反応中は、陽極と陰極間のギャップが常に1~2mmになるように操作した。1~2分後に、炭素を主成分として含む堆積物が生成した。

【0041】反応容器内壁に付着した煤（チャンバー煤A）、陰極先端に堆積した円筒状固着物C、および、陰極の周りに堆積したゴム状の煤（陰極煤B）の3種類の堆積物を採取し、それぞれについて、TEM、ラマン散乱スペクトル、およびX線回折によって特性を評価した。

【0042】TEMは、フィリップス社製「CM120」を用いて120kVの条件とした。サンプルは、煤あるいは固着物を乳鉢ですりつぶし、これをエタノール中に超音波分散させ、その懸濁液を多孔質カーボングリ

ッドの上に滴下した後乾燥したものを用いた。

【0043】ラマン散乱スペクトルは、Ar-イオンレーザ（488nm）を用い、室温でバックスキヤタリングジオメトリー（後方散乱型）により測定した。X線回折は、Cu K α 源を用いた粉末X線回折（XRD）を行った。

【0044】この結果、いずれも単層カーボンナノチューブの多くは陰極煤中に含まれ、TEMの観察とラマン散乱スペクトルの強度測定から、陰極煤中の全炭素量の50重量%以上が単層カーボンナノチューブであることが確認できた。

【0045】一方、円筒状固着物には単層カーボンナノチューブは全く存在しなかった。また、チャンバー煤中には痕跡量程度の単層カーボンナノチューブが存在する程度であった。

【0046】図1は、圧力が600Torrの場合に得られた陰極煤のTEMの顕微鏡写真であって、非磁性遷移金属の微粒子と、この微粒子の表面から延びる多数の直線状の単層カーボンナノチューブとを含むカーボンナノチューブ含有物が得られていることがわかる。このカーボンナノチューブ含有物から単層カーボンナノチューブを単離して使用してもよいし、このカーボンナノチューブ含有物をそのまま使用してもよい。

【0047】図2は、圧力が600Torrの場合に得られた陰極煤のラマン散乱スペクトルを示し、1580cm⁻¹のメインピークが単層カーボンナノチューブに相当し、1340cm⁻¹の小さいピークはアモルファスカーボンを示している。

【0048】TEMの顕微鏡写真と、ラマン散乱スペクトルにおける単層カーボンナノチューブとアモルファスカーボンの分布については、反応容器内の圧力が600Torrおよび50Torrのいずれの場合にも、ほぼ同様であった。

【0049】一方、図3および図4はラマン散乱から求めた単層カーボンナノチューブの直径の分布を示したもので、図3は圧力が600Torrの場合、図4は圧力が50Torrの場合である。これらのグラフから、昇圧気体の圧力を制御することによって、単層カーボンナノチューブの直径とその分布を制御することができることが明らかである。

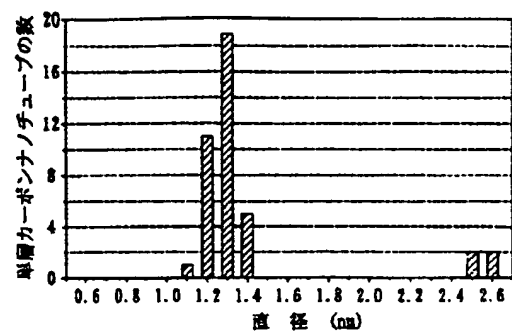
【0050】また、図5は、圧力が600Torrの場合に得られた単層カーボンナノチューブの直径の分布を示したラマン散乱スペクトルである。167cm⁻¹のメインピークは直径1.33nmに対応し、185cm⁻¹の肩ピークは直径1.21nmに対応している。測定は、J.Phys.Soc.Jpn.63巻、(1994)p2252、Science、275巻(1997)p187に記載されている方法に従った。

【0051】【実施例2~7】表1に示したように、非磁性遷移金属元素の種類と、混合粉末中の非磁性遷移金属元素とグラファイトとの重量比率、反応容器内の圧力

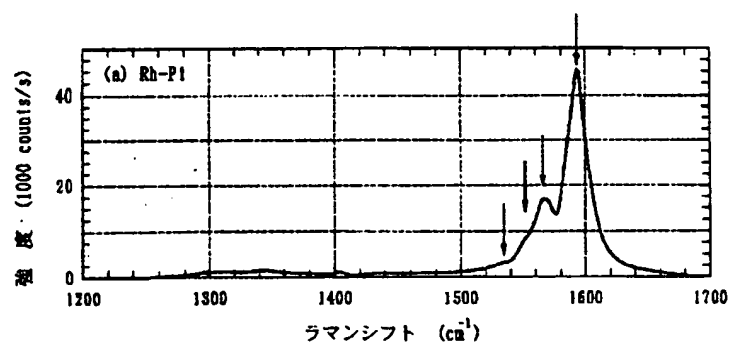
【図1】



【図3】



【図2】



(9) 開2000-95509 (P2000-9555

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

D01F 9/127

識別記号

F I

D01F 9/127

ノート (参考)